



TITLE:

Studies on Low-temperature De-NoX System over TiO₂-based Photocatalysts(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yamamoto, Akira

CITATION:

Yamamoto, Akira. Studies on Low-temperature De-NoX System over TiO₂-based Photocatalysts. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19235>

RIGHT:

許諾条件により本文は2016-01-01に公開; 許諾条件により要旨は2015-08-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	山本旭
論文題目	Studies on Low-temperature De-NO _x System over TiO ₂ -based Photocatalysts (光触媒を用いた低温脱硝システムに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、光触媒を用いた低温条件における窒素酸化物（以下 NO_x と表記）の分解・除去技術に関する一連の研究成果をまとめたものであり、2 編 6 章から構成される。第 1 編（第 1-4 章）は、アンモニアを還元剤とした NO_x の選択接触還元（光アンモニア脱硝）を対象とした研究成果であり、第 2 編（第 5, 6 章）では、NO_x の光触媒上へ酸化・吸蔵反応を取り扱っている。</p> <p>第 1 章では、光アンモニア脱硝における反応温度依存性を検討し、反応温度の上昇に伴い光触媒活性が大幅に向上することを見出し、実ガス条件としては低い 160℃ という温度において、高効率なアンモニア脱硝を達成した。反応速度論的解析から、今回検討したすべての温度域で、反応の律速段階は中間体であるニトロソアミド種の分解過程であり、温度上昇に伴う活性向上は、反応中間体の分解が促進されたためであることを示した。反応ガスの吸着実験から、本反応の第一段階であるアンモニア吸着過程の平衡定数と吸着サイト数を見積もり、光アンモニア脱硝活性の温度依存性を 1) 反応中間体の分解の速度定数、アンモニアの吸着の 2) 平衡定数と 3) 吸着サイト数の 3 つのファクターで解釈可能であることを示した。</p> <p>第 2 章では、ポルフィリン色素で表面修飾した酸化チタン光触媒上で、可視光照射下、アンモニア脱硝が進行することを報告した。各種ポルフィリンによる酸化チタン修飾を検討した結果、ポルフィリン環のメソ位にカルボキシル基を有するテトラ（4-カルボキシフェニル）ポルフィリンが最も高い活性を示すことを見出した。蛍光発光測定と紫外可視分光法により、酸化チタン表面でのポルフィリン色素の凝集状態が光触媒活性に強く影響を与えることを見出した。また、酸化チタンの代わりに酸化ケイ素を用いた場合では、反応がほとんど進行しなかったことから、本反応はポルフィリン分子単独で進行するのではなく、ポルフィリンと酸化チタンの協奏的な作用により、反応が進行することが強く示唆された。以上の結果から、光励起状態のポルフィリンから酸化チタンの伝導帯への電子注入を経由する色素増感型の機構で反応が進行することを提案した。</p> <p>第 3 章では、光アンモニア脱硝における色素修飾光触媒の高活性化、長寿命化を目的として、修飾に用いる色素の最適化を行った。合計 15 種類の色素を検討した結果、ルテニウム金属錯体色素である N3 色素で表面修飾を行った酸化チタン光触媒が最大の活性を示し、実際の自動車排ガスにおけるガス空間速度条件において、一酸化窒素の転化率が 99% 以上、窒素への選択率が 99%</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	山本旭
<p>以上という高い活性が得られた．色素の安定性の観点でも，N3 色素修飾酸化チタン光触媒は，今回検討した他の色素の場合と比較して長い触媒寿命を有することがわかった．本触媒上での光アンモニア脱硝の反応機構解析を拡散反射赤外分光法，紫外可視分光法を用いて行い，触媒表面上で，一酸化窒素の酸化・吸着により生成した亜硝酸種が反応中間体であることを明らかにした．</p> <p>第 4 章では，光アンモニア脱硝の実用化の観点から，酸化チタン光触媒を用いたアンモニア脱硝において，排ガス中に存在する SO_2 被毒ガスの影響を検討し，触媒活性低下が反応中に生成した硫酸アンモニウムにより引き起こされることを示した．析出した硫酸アンモニウムの量と触媒の比表面積との間には強い正の相関があったことから，析出した硫酸アンモニウム種が触媒の細孔の閉塞を引き起こし，反応に利用可能な酸化チタン表面が減少したために活性が低下したものと結論した．加えて反応温度の上昇に伴い，触媒上への硫酸アンモニウムの析出量が減少することを指摘し，反応温度の制御により触媒の長寿命化が可能であることを示した．</p> <p>第 5 章では，低温での NO_x 排出抑制の新技术として光触媒上への NO_x の光酸化・吸蔵反応に取り組み，実際の排ガス条件で酸化チタン光触媒が高い NO_x 吸蔵性能を示すことを明らかにした．また，酸化チタン表面のバリウム修飾により NO_x 吸蔵性能が大幅に向上することを見出した．バリウム修飾酸化チタン光触媒では，反応前の触媒活性化処理により，吸蔵性能が大きく変化することから，活性化処理の際に生成するバリウム種が NO_x 吸蔵性能の向上に関与することを指摘した．触媒の活性化条件の最適化により，バリウム修飾酸化チタン光触媒が，エンジン始動時の排ガス条件における NO_x の酸化・吸蔵材として有効であることを示した．</p> <p>第 6 章では，NO_x の光酸化・吸蔵に有効なチタン上のバリウム種の構造と，吸蔵反応における役割を検討した．拡散反射赤外分光法を用いた反応条件下での NO_x 種の吸蔵過程のその場観察により，触媒表面に NO_x は硝酸種として吸蔵されることを明らかにした．各種分光学的手法を用いた触媒の構造解析により，触媒の活性化処理後では，バリウム種は担体であるチタンと複合酸化物を形成していることを示した．バリウム修飾により，NO_x の吸蔵量が大幅に増加したことから，上記の複合酸化物が NO_x 吸蔵剤として有効に機能することを提案した．本結果は，バリウムとチタンの複合酸化物表面が，酸化チタン表面よりも高密度で NO_x を吸蔵可能であるという新しい表面科学的知見を示唆するものである．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、自動車排ガス条件を想定した高ガス流速条件における低温での NO_x 除去技術の確立を目的に、光触媒を用いた NO_x 分解・除去システムならびに NO_x 吸蔵システムの開発、及びそれらの動作原理の解明結果に基づいた高性能化に関する研究についてまとめたものであり、得られた主な研究成果は次のとおりである。

1. 実ガス条件における光アンモニア脱硝の性能評価

アンモニアを還元剤とした NO_x の選択接触還元（アンモニア脱硝）における触媒性能を、実ガスを想定した反応条件で検討した。詳細な反応メカニズムにおける律速段階の解析から反応温度の上昇に伴い活性が飛躍的に向上することを見出した。また、排ガス中に含まれる SO_2 による触媒被毒の影響を検討し、アンモニア脱硝光触媒の被毒メカニズムを提案した。その結果、反応温度を制御することにより、触媒の長寿命化が促進されることがわかった。

2. 可視光利用によるアンモニア脱硝の高活性化

色素による酸化チタンの表面修飾により、これまで利用できなかった可視光を利用したアンモニア脱硝システムの構築に成功した。反応に使用できる光の波長域の拡大により本反応の高活性化を達成し、色素修飾光触媒が実用的な高ガス流速条件において、非常に高い活性を示すことを見出した。高活性化色素修飾光触媒上でのアンモニア脱硝の反応機構を分光学的手法により検討し、反応中間体を決定するとともに、妥当な反応機構を提案した。

3. 光触媒上への低温 NO_x 吸蔵技術の開発

低温での NO_x 排出抑制技術として、光触媒上への NO_x の光酸化・吸蔵を検討し、バリウムにより表面修飾した酸化チタン光触媒がエンジン始動時の低温条件における NO_x 吸蔵材料として有効であることを見出した。表面バリウム種の構造および、 NO_x 吸蔵における役割を検討し、酸化チタン上で形成したバリウムとチタンの複合酸化物が NO_x 吸蔵材とし機能することで、 NO_x 吸蔵性能が向上することを提案した。これは、バリウム種が硝酸バリウムとして NO_2 を吸蔵するという従前からの仮説とは大きく異なる吸蔵メカニズムである。

以上、本論文は、光触媒を用いた低温条件での NO_x 分解・除去技術を発展させただけでなく、種々の分光学的や反応速度論を用いた検討により、固体表面での吸着分子の挙動を明らかにし、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年5月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。